Beiträge zur Kenntniss

des

o. Amidobenzyl p-Chloranilin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

von

C. Volkening

aus Essen a. d. Ruhr.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1892.

Beiträge zur Kenntniss

des

o. Amidobenzyl p-Chloranilin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

von

C. Volkening

aus Essen a. d. Ruhr.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1892.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. O. Fischer, in dessen Laboratorium vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für das rege Interesse, mit der er die Arbeit verfolgte, meinen besten Dank auszusprechen.

Ebenso fühle ich mich zu grossem Danke Herrn Dr. M. Busch gegenüber verpflichtet, auf dessen Anregung und unter dessen vielfacher Unterstützung diese Arbeit vollendet wurde.

Einleitung.

Die in der nachfolgenden Arbeit niedergelegten Untersuchungen gehören einem Gebiet der organischen Chemie an, welches durch die Forschungen besonders des letzten Jahrzehnts eine ungeheure Ausdehnung genommen hat. Es ist das Gebiet der Alkaloide, d. h. jener organischen Stickstoffverbindungen, in welchen sich Stickstoff und Kohlenstoff in ringförmiger Verkettung befinden. Mit der schnell fortschreitenden Entwickelung und Erforschung dieses grossen Gebietes machte sich die Frage nach einer geeigneten einheitlichen Nomenclatur bezw. der Mangel einer solchen immer fühlbarer, und sind auch in der letzten Zeit mehrfache diesbezügliche Vorschläge gemacht worden, von welchen allerdings keiner bisher eine allgemeine Anerkennung gefunden hat. Es verdienen unter diesen hervorgehoben zu werden die von Hantzsch und von Widmann. In einem Kapitel über Stereoisomerie*) schlägt ersterer vor, durch die Vorsilben Syn-, Anti-, Amphi-, Diazin etc. die gegenseitige Stellung zu charakterisiren. Nach Widmann**) werden die Benamungen Oi-, Mi-, Pi-Azine in Vorschlag gebracht.

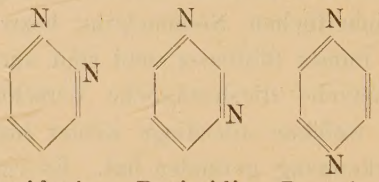
Wie bereits bemerkt, hat keiner dieser Vorschläge allgemeine Anerkennung gefunden und werde ich in der nachfolgenden kurzen Uebersicht mich deshalb der bisherigen allgemeiner bekannten Bezeichnungsweise bedienen.

*) Ber. 24. 3487. Annalen 249. 1.

**) Journal f. prakt. Chemie 38. 185.

Unter den stickstoffhaltigen sechsgliedrigen Ringen, welch letztere nur im folgenden näher berücksichtigt werden sollen, hat von jeher das Pyridin in hohem Grade das Interesse der Chemiker gefesselt. Die Constitution dieses Analogons des Benzols ist ebenso, wie die des Benzols noch nicht definitiv festgestellt und wird dies auch wohl erst dann der Fall sein können, wenn die räumlichen Verhältnisse durch experimentelle Studien besser zu definiren sind. Das Pyridin ist aufzufassen als Benzol, in welchem eine Methingruppe durch Stickstoff ersetzt ist.

Die Diazine, auch einfach Azine genannt, können als Benzolderivate aufgefasst werden, in welchen zwei CH Gruppen, oder als Pyridin, in welchem eine Methingruppe durch Stickstoff ersetzt sind. Je nach der Stellung der N-Atome unterscheidet man drei Isomene:

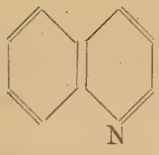


Pyridazin Pyrimidin Pyrazin.

Von Derivaten dieser Gruppe sind verhältnissmässig wenige bekannt.

Von den Triazinen, d. h. von den einfachen Verbindungen, welche drei Atome Stickstoff in einem Kern enthalten, giebt es nach der Theorie drei Isomere, welche jedoch noch nicht dargestellt sind.

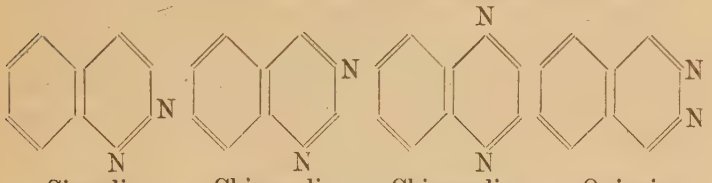
Die bekannteste und einfachste der Stickstoffverbindungen im Doppelbenzolkern, d. h. solche, welche ausser dem Benzolkern einen Azinkern enthalten und als Benzoazine bezeichnet werden können, ist das Chinolin, welches man auffassen kann als ein Naphtalin, in welchem eine Methingruppe durch Stickstoff ersetzt ist.



Das einzige, der Theorie nach mögliche Isomere des Chinolins, das Isochinolin, in welchem das Stickstoffatom in Metastellung zu einem der gemeinsamen Kohlenstoffatome steht

ist sowohl als solches, wie auch in Derivaten bekannt.

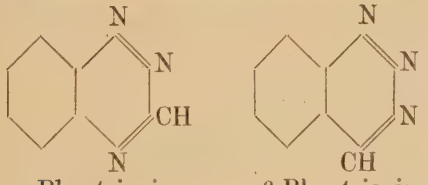
Die Benzo-Diazine treten in vier Isomeren auf. Dieselben enthalten ausser dem Benzolkern einen zweiten mit zwei N und zwei gemeinsamen C-Atomen. Je nach der Stellung der Stickstoffatome unterscheidet man:



Cinnolin Chinazolin Chinoxalin Opiazin

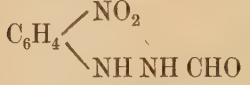
Wird in diesen Verbindungen ferner eine dritte Methingruppe im Azinring durch Stickstoff ersetzt, so gelangen wir zu den Phentriazinen.

Je nach der Stellung der Stickstoffatome, d. h. je nachdem die N-Atome benachbart sind oder nicht, macht man einen Unterschied zwischen α- und β-Phentriazinen

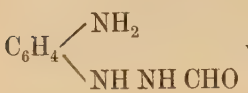


α-Phentriazin β-Phentriazin.

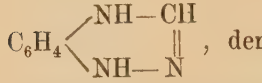
Ersteres ist bereits von Bischler*) durch Reduktion der Formylverbindung des o-Nitrophenylhydrazin vermittelst Zinkstaub und Eisessig dargestellt worden.



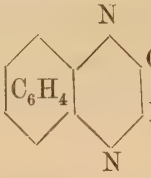
giebt zuerst den Amidokörper



welcher sich unter Wasserabspaltung condensirt zu



, dem Dihydro αphentriazin, das leicht 2 Wasserstoffatome abgiebt und in das Phentriazin übergeht.



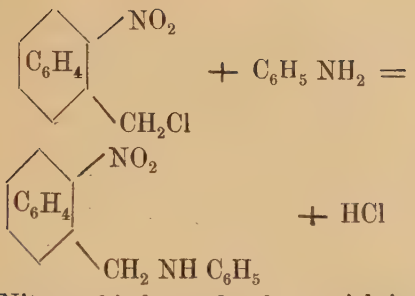
α-Phentriazin.

Sauerstoffhaltige β-Phentriazine wurden bereits von Weddige und Finger**) dargestellt, während die Gewinnung von sauerstofffreien β-Phentriazinen das Verdienst von M. Busch***) geworden ist.

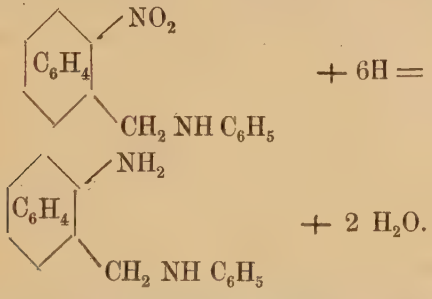
Da die nachfolgende Arbeit vorzüglich auf die Darstellung und nähere Untersuchung solcher sauerstofffreien β-Phentriazine gerichtet ist, so sei hier kurz auf die Ergebnisse der zuletzt citirten Arbeit hingewiesen.

M. Busch geht aus vom o-Nitrobenzylamin, bezw. Derivaten desselben, die bereits in grösserer Zahl durch Condensation von o-Nitrobenzylchlorid mit aliphatischen wie aromatischen primären Aminbasen dargestellt worden sind. So erhält man z. B. aus o-Nitrobenzylchlorid mit Anilin das o-Nitrobenzylanilin;

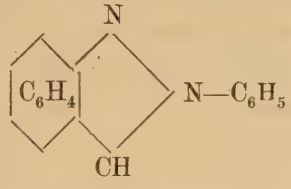
*) Berichte d. d. chem. Gesellsch. 14. 2806.
**) Journal f. prakt. Chemie 35. 232.
***) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 15. 445.



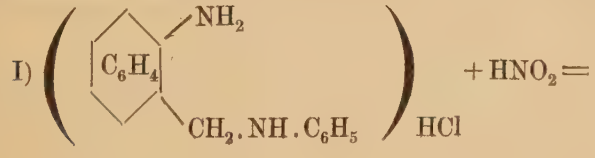
aus dieser Nitroverbindung durch vorsichtige, nicht zu energische Reduktion die entsprechenden Amidobasen.

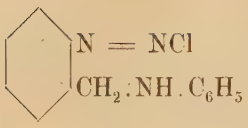


Bei energischer Reduktion Indazol



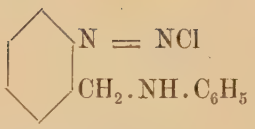
Obige o-Amidobenzylaminderivate gehen durch Einwirkung von salpetriger Säure in Triazinderivate über, ein Vorgang, der sich durch folgende Formelgleichung veranschaulichen lässt:



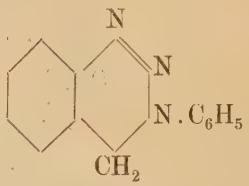


$+ 2\ H_2O.$

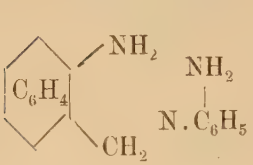
II)



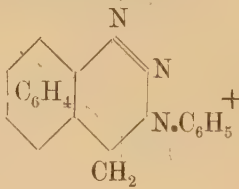
$= HCl +$



In gleicher Weise gewinnt man Triazin aus dem Hydrazin durch salpetrige Säure und kann diese Reaktion u. a. als ein Oxydationsvorgang gedeutet werden:



$+ O_2 =$



$+ 2\,H_2O.$

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist:

1) Darstellung und Untersuchung des noch nicht bekannten o-Amidobenzyl-p-chloranilin.

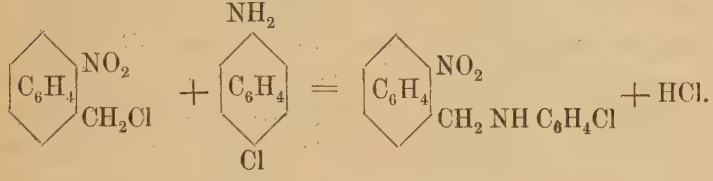
2) Darstellung und Untersuchung von einigen Derivaten.

3) Verhalten gegen salpetrige Säure.

4) Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff.

Experimenteller Theil.

Wenn man 1 mol. Orthonitrobenzylchlorid mit 2 mol. para Chloranilin, beide in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, am Rückflusskühler durch Kochen auf dem Wasserbade auf einander einwirken lässt, so erhält man unter Austritt von 1 mol. Salzsäure Orthonitrobenzylparachloranilin.

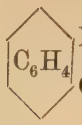


Dieses Präparat wurde zuerst von C. Paal und Krückeberg*) dargestellt.

Zur Entfernung der entstandenen Salzsäure wurde die Lösung mit kohlensaurem Natron bis zu alkalischen Reaktion versetzt und das überschüssige para Chloranilin, welches sich auf Zusatz von Soda gleichzeitig mit dem Orthonitrobenzylparachloranilin abschied, mit Wasserdämpfen übergetrieben. Im Destillationskolben setzt sich dann eine braunrothe, in der Hitze dickflüssige Masse ab, welche zur Entfernung der Soda und des entstandenen Chlornatrium häufig mit kaltem Wasser ausgewaschen wurde. Nach kurzer Zeit erstarrte das Orthonitrobenzylparachloranilin zu einem harten Kuchen. Das aus 50 gr para Chloranilin und 33 gr Orthonitrobenzylchlorid erhaltene Rohprodukt betrug 55 gr und wurde aus Alkohol umkrystallisirt, in welchem es sich vor der Krystallisation bedeutend leichter löslich erwies, als nachher. Die Ausbeute an einer Base betrug ungefähr 48 gr.

*) Inaugural-Dissertation v. Krückeberg, Erlangen 1891.

Salzsaures Orthonitrobenzylparachloranilin.



Behandelt man das auf obige Weise erhaltene Orthonitrobenzylparachloranilin in nicht zu concentrirter alcoholischer Lösung mit 2 mol. Salzsäure, was bei 35 gr 9,61 HCl = 31,7 33% HCl entspricht, so scheidet sich eine weissgelbe Krystallmasse von salzsaurem Orthonitrobenzylparachloranilin ab, welche aus heissem Alkohol umkrystallisirt, eine nahezu quantitative Ausbeute von 40 gr ergab. Das so gewonnene Salz bestand aus durchsichtigen, farblosen, langen Prismen, welche die Eigenschaft hatten, an der Luft oberflächlich eine gelbe Färbung anzunehmen und auch die Lösung in diesem Falle gelb zu färben. Mit Aether oder Benzol ausgeschüttelt, blieb ein weisses Salz, welches im evacuirten Raum beständig war. In Wasser ist das salzsaure Orthonitrobenzylparachloranilin unlöslich und dissocirt beim Erwärmen, ein Zeichen, dass das Nitrobenzylparachloranilin nur sehr schwach basischer Natur ist. Es ist löslich in heissem Eisessig, schwieriger in Alkohol.

Der Schmelzpunkt liegt bei 170—172°.

HCl Bestimmung.

0,294 Substanz ergaben 0,1385 AgCl
entsprechend 11,97% HCl

Für die Formel $C_{13}H_{11}N_2O_2Cl.HCl$

Berechnet	Gefunden
12,2%	11,97%.

Schwefelsaures Orthoamidobenzylparachloranilin.

Setzt man zu einer kalten alkoholischen Lösung von Orthonitrobenzylparachloranilin etwas mehr als die für 2 mol. berechnete Menge Schwefelsäure (1 : 5), so scheidet sich das Salz in Form von gelblichen, fein krystallinischen Nadeln ab und kann am besten aus Alkohol umkrystallisirt werden, aus welchem man lange, schneeweisse, seidenglänzende Nadeln erhält. Dieses Salz giebt analog dem salzsauren Salz an Wasser Schwefelsäure ab, es ist löslich in Alkohol und Eisessig nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade.

H_2SO_4 Bestimmung.

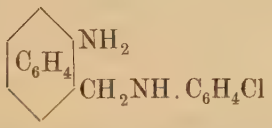
0,316 Substanz gaben 0,1158 $BaSO_4$

entsprechend 15,6% H_2SO_4

für die Formel $(C_{26}H_{22}N_4O_4Cl_2)\ H_2SO_4$

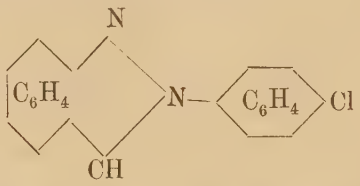
berechnet	gefunden
15,73%	15,6%

Orthoamidobenzylparachloranilin.



Zur Gewinnung des Orthoamidobenzylparachloranilin wurden 20 gr salzsaures Orthonitrobenzylparachloranilin in soviel Eisessig gelöst, dass bei 20—25° keine Ausscheidung erfolgte, wozu in diesem Falle 300 gr erforderlich waren. Zu dieser Lösung wurde allmählich bei ca. 20° innerhalb einer Stunde 40 gr Zinkstaub zugesetzt,

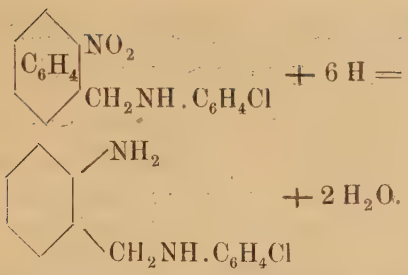
mit der Vorsicht, dass die Temperatur 25° nicht überstieg und eine Ausscheidung von Zinkacetat durch Zusatz von wenig Wasser vermieden wurde. Das Zinkpulver wurde solange mit dem Nitrobenzylparachloranilin in Berührung gelassen, bis das ganze Produkt reducirt, d. h. bis die überstehende Flüssigkeit wasserhell geworden war. Das Filtrat wurde dann mit Wasser versetzt, worauf sich zunächst das schwach basische und daher mit Wasser leicht dissociirende Chlorphenylindazol von der Formel



ausscheidet, welches stets in geringer Menge als Nebenprodukt entsteht. Nach wiederholten Versuchen erwies sich ein gleiches Volum Wasser genügend, sämmtliches Indazol auszufällen, und empfiehlt es sich, jetzt so schnell wie möglich zu filtriren, da sonst sich auch ein Theil der neuen Amidobase mit ausscheidet. Zur Trennung von etwa beigemengter Amidobase löst man das Indazol in verdünnter Salzsäure, filtrirt und erhält aus dem Filtrat auf Zusatz von Alkali die neue Base, während reines Indazol auf dem Filter zurückbleibt. Der Schmelzpunkt des letzteren liegt nach einmaligem Umkrystallisiren bei 135°.

Das nach dem Zusatz von Wasser von Indazol befreite Filtrat wurde dann mit soviel Natronlauge versetzt, dass noch saure Reaktion vorherrschte und auf diese Weise das Zinksalz gelöst blieb, dabei fiel das Orthoamidobenzylparachloranilin als flockiger, weisser Niederschlag aus.

Die Reaktion verläuft folgendermassen:



Das Orthoamidobenzylparachloranilin hat nach dem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt 89—90°, ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, aus welchem es auf Zusatz von weissen Nadeln ausfällt. Es ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol, Eisessig, etwas löslich in Ligroin, aus welchem es in farblosen, durchsichtigen Nadeln ausfällt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen: 0,1603 Substanz ergaben 0,3930 CO_2 und 0,0853 Wasser, entsprechend 66,60% C und 5,6% H.

Die Stickstoffbestimmung ergab: 0,1886 Substanz gaben 21 ccm N beim Barometerstand 737 und der Temperatur 22° entsprechend 12,2% N.

Für die Formel $C_{13}H_{13}N_2Cl$

berechnet	gefunden
67,09% C	66,6 % C
5,6 % H	5,88% H
12,04% N	12,2 % N

Die meisten der angeführten Körper erwiesen sich so schwer verbrennbar, dass bei der Analyse im offenen Rohre vermittelst Kupferoxyd und vorgelegter Silberspirale stets zu niedrige Zahlen gefunden wurden und mussten infolgedessen fast sämmtliche Analysen mit Bleichromat ausgeführt werden.

Salzsaures Orthoamidobenzylparachloranilin.

$(C_6H_4NH_2CH_2NHC_6H_4Cl)$ HCl.

Zur Darstellung von salzsaurem Orthoamidobenzylparachloranilin erwiesen sich folgende zwei Methoden nach zahlreichen Versuchen in bezug auf Concentration der angewandten Salzsäure am zweckmässigsten:

Ein Gramm Orthoamidobenzylparachloranilin wurde in 3,5—4,0 Wasser suspendirt und zwei Gramm 33% Salzsäure zugesetzt; es erfolgte auf kurze Zeit Lösung, worauf sich dann das salzsaure Salz krystallinisch ausschied.

Noch besser berechnete man 33% Ueberschuss an HCl und verdünnte eine angewandte 33% Säure mit dem zweifachen Volumen Wasser, dann erfolgte bei schwachem Erwärmen Lösung und in der Kälte die Ausscheidung des salzsauren Salzes. Eine quantitave Ausbeute wurde jedoch in keinem Falle erreicht, da es nicht möglich war zu verhindern, dass ein Theil des Amidobenzylparachloranilin in der salzsauren Flüssigkeit gelöst blieb.

Wenn es sich nicht um analysenreines Material handelt, so kann man auch das Orthoamidobenzylparachloranilin mit 15—20% Salzsäure übergiessen, worauf die Salzbildung additionell erfolgt. Sowohl beim Abdampfen der wässerigen Lösung wie beim Verdunsten im Exsikkator über Schwefelsäure tritt Zersetzung ein und die Abscheidung eines braunen Oeles.

Der Analyse gemäss verbindet sich das Orthoamidobenzylparachloranilin mit 1 mol. HCl.

angewandt 0,3054

gefunden AgCl 0,1620 = 0,0412 HCl

für die Formel $C_{13}H_{13}N_2Cl$. HCl

berechnet	gefunden
13,58% HCl	13,49% HCl.

Erwärmt man Orthoamidobenzylparachloranilin etwas

stärker mit 33% Salzsäure, welche mit gleichen Theilen Wasser verdünnt ist und lässt die Lösung schnell erkalten, so erhält man ein salzsaures Salz, in welchem 2 mol. HCl angelagert sind.

Analyse:

angewendet 0,2543

gefunden 0,2367 AgCl

für die Formel $C_{13}H_{13}N_2Cl \,.\, 2\,HCl$

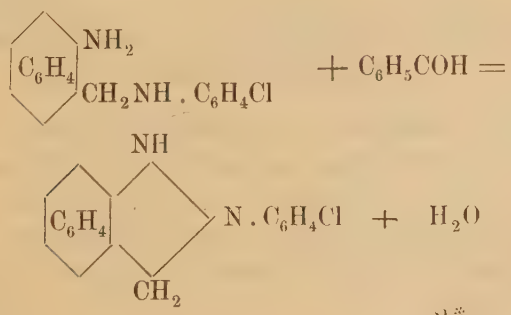
berechnet	gefunden
23,89% HCl	23,67% HCl.

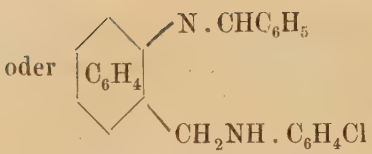
Trocknet man das auf letztere Art gewonnene Salz bei 50—60° vorsichtig, so verliert dasselbe 1 mol. Salzsäure.

Einwirkung von Benzaldehyd auf Orthoamidobenzylparachloranilin.

Behandelt man eine concentrirte Lösung von Orthoamidobenzylparachloranilin in absolutem Alkohol mit etwas mehr als 1 mol. Benzaldehyd und lässt 10—15 Minuten auf dem Wasserbade am Rückflusskühler auf einander einwirken, so scheiden sich schon in der Wärme Krystalle in Form von langen, gelblichweissen Nadeln aus, welche dann in Alkohol schwer löslich sind und durch Auswaschen mit kaltem Alkohol von dem überschüssig angewandten Benzaldehyd befreit werden.

Der Theorie nach sind für die Bildungsweise folgende Fälle denkbar:





Bei schwachem Erwärmen der Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure trat jedoch Geruch nach Benzaldehyd auf, was nach den Untersuchungen von O. Fischer auf letztere Formel hindeutet.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Der Schmelzpunkt wurde bei 115—116° gefunden. Es ist schwer löslich in Aether und heissem Alkohol, leicht löslich in Benzol. Aus Ligroin, worin es schwer löslich, krystallisirt es in weissen sternförmigen, seidenglänzenden Nadeln beim Erkalten aus.

Die Analyse ergab folgende Zahlen: 0,1435 Substanz ergaben 0,3925 CO_2 und 0,071 Wasser entsprechend 74,6 % C und 5,41 % H.

Die Stickstoffbestimmung ergab: angewandt: 0,2723 Substanz gaben 21 ccm N beim Barometerstand 734 und der Temperatur 12°, entsprechend 8,83 % N.

Für die Formel $C_{20}H_{17}N_2Cl$

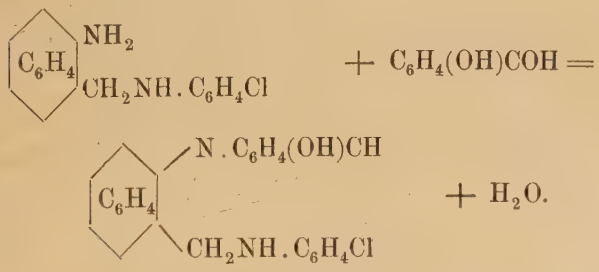
berechnet	gefunden
74,88 % C	74,6 % C
5,3 % H	5,41 % H
8,73 % N	8,83 % N

Einwirkung von Salicylaldehyd auf Orthoamidobenzylparachloranilin.

Versetzt man eine alkoholische concentrirte Lösung des Orthoamidobenzylparachloranilin mit etwas mehr als der für 1 mol. berechneten Menge Salicylaldehyd (auf 3 gr 1,8 gr Salicylaldehyd), welches mit wenig Alkohol verdünnt ist, so geht die Reaktion vor sich wie bei An-

wendung von Benzaldehyd, mit dem Unterschiede, dass die Ausscheidung erst beim Erkalten nach einigem Stehen erfolgt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Orthooxybenzylidenbenzylparachloranilin ist leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig, schwer in Ligroin, unlöslich in kaltem, löslich in viel heissem Alkohol und scheidet aus letzterem auf Zusatz von wenig Wasser in sternförmig gruppirten goldgelben, monolinen Prismen aus. Der Schmelzpunkt des reinen Orthooxybenzylidenbenzylparachloranilin liegt bei 124°. Es ist geruchlos und zeigt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure beim Erwärmen einen Geruch nach Salicylaldehyd.

Nach der Theorie geht demgemäss die Bildung folgendermassen vor sich:



Analyse:

0,14 Substanz ergaben 0,365 CO_2 und 0,0667 Wasser, entsprechend 71,1 % C und 5,29 % H.

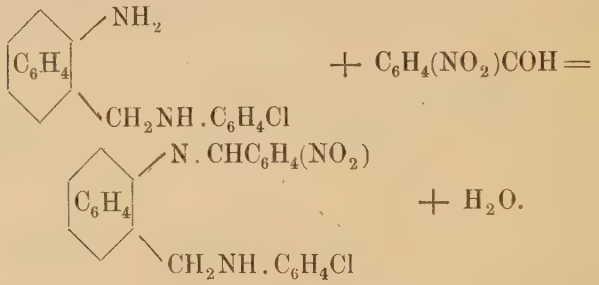
0,1928 Substanz ergaben 14,5 cbcm N beim Barometerstand 739 und der Temperatur 20°, entsprechend 8,36 % N.

Für die Formel $C_{20}H_{17}N_2OCl$

berechnet:	gefunden:
71,32 % C	71,1 % C
5,05 % H	5,29 % H
8,32 % N	8,36 % N

Einwirkung von meta Nitrobenzaldehyd auf Orthoamidobenzylparachloranilin.

Kocht man eine alkoholische Lösung von 1 mol. Orthoamidobenzylparachloranilin mit 1 mol. m-Nitrobenzaldehyd eine Viertelstunde am Rückflusskühler, so erhält man ein Condensationsprodukt von der Formel



Bei dieser Operation ist es nicht zu vermeiden, dass ein Theil verharzt, der übrige krystallinisch ausgefallene Theil wurde dann aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Der Schmelzpunkt wurde bei 86° gefunden. Es ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin.

Analyse:

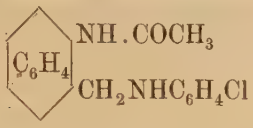
0,1511 Substanz ergaben 0,3623 CO_2 und 0,063 Wasser entsprechend 65,39 % C und 4,61 % H.

0,416 Substanz ergaben 15 cbcm N beim Barometerstand 745 und der Temperatur 22° entsprechend 11,75 % N.

Für die Formel $C_{20}H_{16}N_3O_2Cl$

berechnet	gefunden
65,66 % C	65,39 % C
4,37 % H	4,61 % H
11,49 % N	11,75 % N

Orthoacetamidobenzylparachloranilin.



Wird ca. 3 gr Orthoamidobenzylparachloranilin am Rückflusskühler mit der genügenden Menge Eisessig 2–3 Stunden gekocht und nach dem Erkalten in überschüssige Sodalösung eingetragen, so scheidet sich theils harziges theils flockiges Produkt aus. Ersteres verminderte sich zwar nach einiger Zeit in Berührung mit der Sodalösung, konnte jedoch nicht vollständig aus dem Präparate entfernt werden. Es erwies sich diese Methode daher als wenig praktisch, insofern infolge der Harzbildung die Ausbeute beträchtlich beeinflusst wurde.

Zur Darstellung der Acetylverbindung erwies sich Essigsäureanhydrid als vortheilhafter, da einerseits die Ausbeute fast quantitativ ausfiel, andrerseits die schwierig zu entfernende Harzausscheidung vollständig unterblieb. Das auf diese Weise vermittelst Sodalösung ausgefallene Orthoacetamidobenzylparachloranilin krystallisirt aus Alkohol in farblosen, langen Prismen. Es ist schwer löslich in kaltem, löslich in viel heissem Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht in Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Analyse:

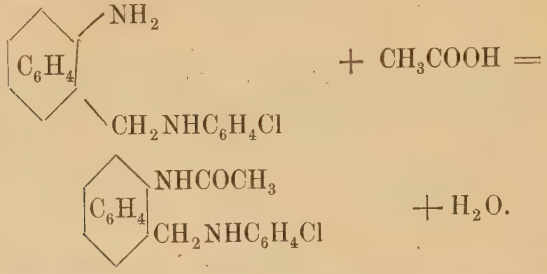
0,1645 Substanz ergaben 0,3945 CO_2 und 0,0838 Wasser, entsprechend 65,34 % C und 5,66 % H.

0,2447 Substanz ergaben 22 ccm N bei einem Barometerstand 743 und einer Temperatur 14° entsprechend 10,33 % N.

Für die Formel $C_{15}H_{15}N_2OCl$

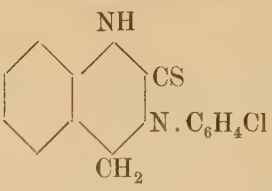
berechnet:	gefunden:
65,57 % C	65,34 % C
5,46 % H	5,66 % H
10,2 % N	10,33 % N

Es ist demgemäss nur ein Acetylrest eingetreten und kann hiernach die Reaktion durch folgende Formelgleichung veranschaulicht werden:



Der Schmelzpunkt des Orthoacetamidobenzylparachloranilin wurde bei 188° gefunden.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Orthoamidobenzylparachloranilin.



Behufs Gewinnung eines Condensationsproduktes mit Schwefelkohlenstoff wurde zunächst 2 gr Orthoamidobenzylparachloranilin in Schwefelkohlenstoff gelöst und am Rückflusskühler so lange im Sieden erhalten, bis auch die Spuren von H_2S, welche man vermittelst Bleipapier nachzuweisen im stande war, verschwunden waren. Den überschüssigen Schwefelkohlenstoff liess man abdunsten und krystallisirte den Rückstand aus Alkohol um. Dieses Produkt zeigt verschiedene dem Amidobenzylchloranilin ähnliche Eigenschaften, gleiche Löslichkeit in Alkohol, gleiche Krystallform und vor Allem denselben Schmelzpunkt. Bei einem Versuch, qualitativ Schwefel nachzuweisen, stellte sich heraus, dass überhaupt kein Schwefel

in die Verbindung eingetreten war, sondern das Ausgangsmaterial unverändert geblieben, mithin die Temperatur zur Gewinnung eines Thioharnstoffes bezw. Thiochinazolins nicht hinreichend gewesen war.

Derselbe Versuch wurde dann mit 2 gr Orthoamidobenzylparachloranilin und 10 gr Schwefelkohlenstoff im Schliessrohr bei 115—120° wiederholt und zwar in der Weise, dass die Substanz 15 Stunden bei dieser Temperatur eingeschlossen blieb. Beim Oeffnen des Rohres machte sich ein Geruch nach Schwefelwasserstoff in hohem Grade bemerklich, woraus man schliessen konnte, dass nunmehr ein grosser Theil des angewandten Orthoamidobenzylparachloranilin in Reaktion getreten war. Wie bei den schon früher angestellten Versuchen wurde auch jetzt die Lösung mit den bereits ausgeschiedenen Krystallmassen zum Abdunsten bei Seite gestellt und dann nochmals zur Vorsicht ein qualitativer Nachweis von Schwefel ausgeführt, wobei mit Nitroprussidnatrium eine deutliche Reaktion eintrat.

Der Rückstand wurde aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt, wobei etwa unveränderte Base in der Mutterlauge zurückbleiben musste. Man erhielt so diamantartig glänzende silberweisse Blättchen, welche bei 228° schmolzen und unlöslich sind in Ligroin, schwer löslich in Aether, kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff.

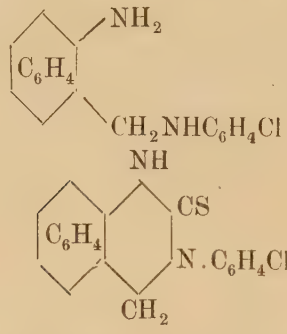
Die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffes konnte zunächst in zweierlei Weise vor sich gehen, entweder

$$\begin{matrix} C_6H_4NH_2CH_2NHC_6H_4Cl \\ C_6H_4NH_2CH_2NHC_6H_4Cl \end{matrix} + CS_2 =$$

$$CS\begin{matrix} \nearrow C_6H_4NHCH_2NHC_6H_4Cl \\ \searrow C_6H_4NHCH_2NHC_6H_5Cl \end{matrix} + H_2S$$

oder es konnte 1 mol. CS_2 mit nur einem mol. o-Amido-

benzylparachloranilin in Reaktion treten unter Bildung eines sechsgliederigen Ringcomplexes, d. h. eines Thiochinazolins*):



Da der Stickstoff und Kohlenstoffgehalt dieser beiden Verbindungen nicht so bedeutend differiren, als der Schwefelgehalt, so war durch eine quantitave Schwefelbestimmung am leichtesten zu ermitteln, welche von beiden Reaktionen eingetreten war.

Schwefel-Bestimmung.

0,1782 Substanz ergaben 0,160 $BaSO_4$
= 12,2 % S.

Orthobenzylchloranilthioharnstoff hat nach der theoretischen Berechnung einen Gehalt von 6,32 % S.

(2) Thio (3) parachlorphenyldihydrochinazolin 11,7 % Schwefel.

Demnach war mit einiger Sicherheit zu schliessen, dass die Bildung des Thiochinazolins vor sich gegangen war, was die folgenden Analysen des Kohlenwasserstoff- und Stickstoffgehaltes bestätigten.

Analyse:

0,1394 Substanz ergaben 0,3117 CO_2 und 0,055 Wasser, entsprechend 60,97 % C und 4,38 % H.

0,1628 Substanz ergaben 14,5 cbcm N bei einem Baro-

*) Ber. 24. — 2853.

meterstand 735 und der Temperatur 18°, entsprechend 9,942 % N.

Für die Formel $C_{14}H_{11}N_2ClS$

berechnet:	gefunden:
61,2 % C	60,97 % C
4,07 % N	4,38 % H
10,2 % N	9,942 % N
11,7 % S	12,2 % S

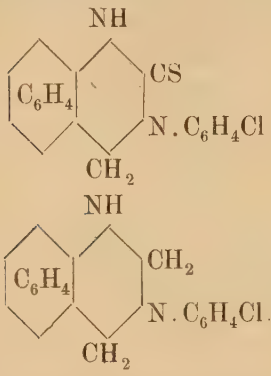
Die Ausbeute bei der Darstellung des Chinazolins im geschlossenen Rohr war jedoch immerhin gering, insofern bei den verschiedensten Versuchen nie mehr als 1 gr Thiochinazolin aus 3 gr Orthoamidobenzylparachloranilin gewonnen wurde.

Löst man dagegen 3 gr o-Amidobenzyl-p-chloranilin in soviel Schwefelkohlenstoff, dass dasselbe in der Kälte gelöst bleibt und kocht unter Zusatz etwa des gleichen Volumens alkohol. Kali am Rückflusskühler 3—4 Stunden, so scheiden sich schon nach ungefähr einer halben Stunde derbe Krystalle ab und man erzielt eine Ausbeute von ca. 90 % der theoretischen. Nach dem Umkrystallisiren aus viel siedendem Alkohol wurde der Schmelzpunkt dieses Produktes ebenfalls bei 228° gefunden.

Reduktion des (2) Thio (3) parachlorphenyldihydrochinazolins.

Behufs Reduktion des oben gewonnenen Thiochinazolin wurde 1 gr fein gepulvert in 30—40 gr absolutem Alkohol suspendirt, am Rückflusskühler gekocht und 6—7 gr metallisches Natrium in kleinen Stücken allmählich eingetragen. Die so gewonnene Lösung wurde abgekühlt und dann mit einem ungefähr gleichen Volumen Wasser versetzt, dann erfolgte in kurzer Zeit eine flockige Ausscheidung. Nach dem chemischen Vorgange sollte

ausser dem Reaktionsprodukte Schwefelnatrium und Natriumalcoholat entstehen, nämlich



$$+ 2\,C_2H_5OH + 4\,Na =$$

$$+ Na_2S + 2\,C_2H_5ONa.$$

Das erhaltene Produkt erwies sich jedoch noch stark schwefelhaltig und hatte den unveränderten Schmelzpunkt des Thiochinazolins. Infolgedessen wurde der Versuch nochmals mit 4—5 gr, später mit 15 gr Natrium wiederholt, was jedoch ebensowenig zu dem gewünschten Resultat führte.

Da es nicht ausgeschlossen war, dass die gewünschte Reaktion bei etwas höherer Temperatur doch vor sich ginge, so wurde dasselbe in einer Lösung von Amylalkohol, welcher bei 120° siedet, wiederholt, und zwar wurde auf 1 gr Thiochinazolin 12 gr Natrium angewandt. Der nach dem Verdampfen des Amylalkohols bleibende Rückstand ergab nach dem Umkrystallisiren jedoch immer noch eine deutliche Schwefelreaktion und der Schmelzpunkt des erhaltenen Produktes differirte nur unbedeutend von dem des Thiochinazolins.

Oxydation des (2) Thio (3) parachlorphenyldihydrochinazolins.

Nach den erfolglosen Versuchen, den Schwefel durch Reduktion aus dem Thiochinazolin zu entfernen, wurde

1 gr mit 2 gr frisch gefälltem Quecksilberoxyd und 20 gr Alkohol im geschlossenem Rohre 4—5 Stunden einer Temperatur von 150—160° ausgesetzt, nachdem sich gezeigt hatte, dass beim blossen Kochen keine Einwirkung stattfand. Der Rohrinhalt wurde heiss vom gebildeten Quecksilbersulfid abfiltrirt und der Alkohol zum Verdunsten gebracht.

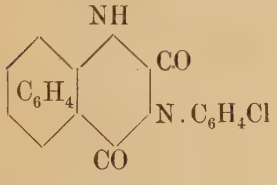
Die auf solche Weise gewonnene Krystallmasse wurde aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser umkrystallisirt und gab mit Nitroprussidnatrium keine Reaktion auf Schwefel mehr.

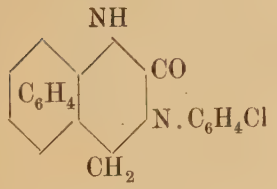
Der Schmelzpunkt wurde bei 196° gefunden.

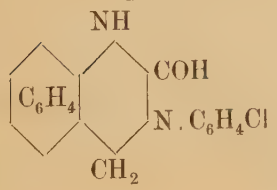
Das neue Produkt ist leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Chloroform, löslich in Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin.

Die Oxydation konnte hierbei verschiedene Produkte liefern, je nachdem 1 oder 2 Atome Sauerstoff in das Molekül eintraten.

Theoretisch sind folgende Reaktionsprodukte denkbar:

1)  ein Diketochinazolin

2) 

3) 

In letzterem Falle hätte mit Natronlauge Lösung eintreten müssen, was jedoch nicht der Fall war.

Eine Stickstoffbestimmung deutete darauf hin, dass sich das zuerst genannte Diketon gebildet hatte.

0,1527 Substanz ergaben 14,3 cbcm N bei einem Barometerstand 736 und einer Temperatur 19°, entsprechend 10,2 % N

für die Formel $C_{14}H_9N_2O_2Cl$

berechnet	gefunden
10,03 % N	10,2 % N

Leider war nicht mehr genügende Menge zur Verfügung, um durch eine Kohlenwasserstoffbestimmung endgültig zu entscheiden, welche von beiden Reaktionen eingetreten war, da infolge der schweren Verbrennbarkeit der Substanz und dem geringen Unterschied an Stickstoffgehalt die oben angegebene Bestimmung allein nicht massgebend erscheinen konnte.

β-Phen-p-chlorphenyldihydrotriazin.

Um aus dem o-Amidobenzyl-p-chloranilin nach der in der Einleitung erwähnten Reaktion ein β-Phen-p-chlorphenyldihydrotriazin zu gewinnen, wurden 5 gr salzsaures Salz des ersteren in ca. 200 gr Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt und 1 mol. Natriumnitrit in diesem Falle 2,8 gr allmählich zugesetzt. Es erfolgte dann eine gelbe Ausscheidung, welche in dieser Form in Aether leicht löslich war und deshalb mit diesem Lösungsmittel aufgenommen wurde. Von der vorher mit geglühtem kohlensaurem Kali getrockneten ätherischen Lösung wurde dann ungefähr $^2/_3$ abdestillirt und der Rest zum Verdunsten bei Seite gestellt. Man lässt die Lösung so lange abdunsten, bis die Ausscheidung eines zweiten gelben, amorph erscheinenden Produktes beginnt und giesst dann die Lösung ab. Die so gewonnenen Krystalle zeigten nach einmaligem Um-

krystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 134°, während das sich später ausscheidende Produkt den Schmelzpunkt 154° hatte und sich in Gegensatz zu ersterem in Alkohol und Aether fast unlöslich erwies. Es lohnt sich nicht, mehr als 5 gr salzsaures o-Amido-p-chloranilin auf einmal in Angriff zu nehmen, da sonst die Ausbeute bedeutend beeinträchtigt wird.

Bei der Stickstoffbestimmung stellte sich heraus, dass die zuerst ausgeschiedenen Krystalle das gewünschte Triazin waren.

0,1082 Substanz ergaben: 16,5 cbcm N bei einem Barometerstand 742 und einer Temperatur 14° entsprechend 17,41 %.

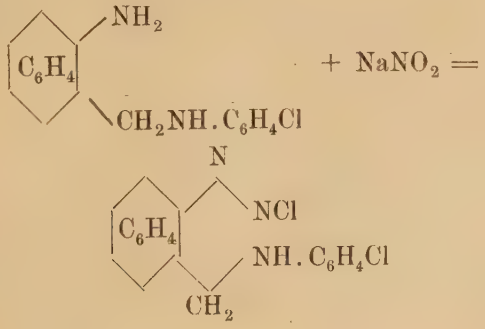
Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1490 Substanz ergaben 0,3491 CO_2 und 0,0576 Wasser, entsprechend 63,89 % C und 4,31 % H.

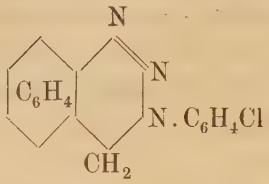
Für die Formel $C_{13}H_{10}N_3Cl$

berechnet:	gefunden:
63,65 % C	63,89 % C
4,1 % H	4,1 % H
17,24 % N	17,41 % N

Der chemische Process lässt sich durch folgende Formelgleichung wiedergeben:

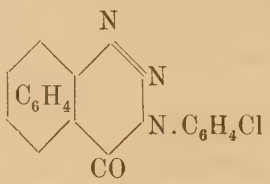


Dieses sich intermediar bildende Diazochlorid spaltet Salzsäure ab und geht in das gewünschte Triazin über.



Dieses β-Phenparachlorphenyldihydrotriazin krystallisirt aus heissen Lösungen in schönen goldgelben Blättchen, während bei langsamem Verdunsten aus Benzol als Lösungsmittel sich bernsteinähnliche Krystalle bilden. Das β-Phenparachlorphenyldihydrotriazin ist unlöslich in Wasser, in Benzol und Chloroform leicht löslich, schwer löslich in Ligroin und Aether und lässt sich am besten aus Alkohol bei schwachem Erwärmen umkrystallisiren.

Ein Ueberschuss von Natriumnitrit wurde aus dem Grunde vermieden, weil bei Einwirkung von salpetriger Säure auf schon entstandenes Triazin Oxydation eintreten kann und sich möglicherweise eine Verbindung von der Zusammensetzung



bildet, welch letztere jedoch nach den verschiedensten Versuchen in reinem Zustande nicht erhalten werden konnte. Vermutlich liegt in dem oben erwähnten, gelben Nebenprodukt dieses Oxydationsprodukt vor.

Eine grössere Ausbeute an Triazin, jedoch auch nicht über 25—28% erhält man bei Anwendung von Amylnitrit; man setzt letzteres in geringem Ueberschuss zur alkoholischen Lösung des salzsauren o-Amidobenzyl-p-chloranilin bei 0° und erhitzt darauf bis zum schwachen

Kochen, worauf β-Phenparachlorphenyldihydrotriazin in gleicher Crystallform wie bei Anwendung von Natriumnitrit ausfällt. Diese Methode ist insofern praktischer, als die Ausbeute etwas grösser ist, das Ausschütteln mit Aether, Trocknen mit kohlensaurem Kali, Abdestilliren und Verdunstenlassen wegfällt und nur reines Triazin ohne Beimengung des hinderlichen Nebenproduktes erzielt wird.

Die Gewinnung von β-Phenparachlorphenyldihydrotriazin aus o-Amidobenzyl-p-chlorphenylhydrazin s. S. 39.

Salzsaures β-Phen-p-chlorphenyldihydrotriazin.

$C_{13}H_{10}N_3Cl.HCl$

entsteht, wenn man β-Phen-p-chlorphenyldihydrotriazin mit absolutem Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure löst. Schichtet man nach dem Erkalten auf diese Lösung vorsichtig absoluten Aether, so crystallisirt salzsaures β-Phen-p-chlorphenyldihydrotriazin in feinen glänzenden Nadeln aus, während es beim direkten Schütteln mit Aether amorph ausfällt.

Der Analyse zufolge lagert sich ein mol. Salzsäure an.

Das Salz schmilzt bei 103° unter gleichzeitigem Verpuffen. Mit Wasser dissocirt dasselbe, indem es seinen Gehalt an HCl an dasselbe abgiebt.

HCl-Bestimmung.

0,2143 Substanz ergab

0,1089 AgCl = 12,92 % HCl.

Für die Formel $C_{13}H_{10}N_3ClHCl$

berechnet:	gefunden:
13,03 % HCl	12,92 % HCl

Platindoppelsalz des β-Phen-p-chlorphenyldihydrotriazin.

$(C_{13}H_{10}N_3Cl.HCl)_2\ PtCl_4$.

Giebt man zu einer heissen Lösung von β-Phen-p-chlorphenyldihydrotriazin in Alkohol mit Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure Platinchlorid, so fällt das Doppelsalz in dunkelgelben bis hellbraunen Nadeln aus, welche bei 130° anfangen aufzuschäumen, ein vollständiges Schmelzen konnte jedoch erst bei 180—190° beobachtet werden. Eine scharfe Schmelzpunktsbestimmung war daher nicht möglich.

In stark salzsaurer Lösung ist das Platindoppelsalz leicht löslich, weshalb man, um die Ausbeute nicht zu verringern, mit dem Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung des Triazins vorsichtig sein muss.

Pt-Bestimmung.

Da das Salz beim Erhitzen verpufft, so wurde dasselbe mit etwas concentrirter Salzsäure bis zum Trocknen auf dem Wasserdampfe verdampft, wobei lebhafte Stickstoffentwickelung eintritt. Alsdann erfolgt beim Erhitzen nur langsame Verkohlung, so dass der Tiegel jetzt zur Gluthhitze gebracht werden kann.

0,2522 hatten einen Gehalt von 0,0545 an metallischem Platin entsprechend 21,6 % Pt.

Für die Formel $(C_{13}H_{10}N_3Cl.HCl)_2\ PtCl_4$

berechnet:	gefunden:
21,67 % Pt	21,60 % Pt.

Golddoppelsalz des β-Phen-p-chlorphenyldihydrotriazin.

$(C_{13}H_{10}N_3Cl.HCl)_2\ AuCl_3$

Versetzt man in Alkohol suspendirtes Triazin mit einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure und dann mit

nicht allzuverdünnter Goldchloridlösung, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung des Golddoppelsalzes in feinen gelbbraunen Nadeln, bei plötzlichem Abkühlen in glänzenden dem Triazin ähnlichen Blättchen, aber von dunklerer Farbe, welche bei 105° verpuffen. Da das Doppelsalz, analog dem Platinsalz, in einem Ueberschuss von Salzsäure löslich ist, so mussten, auch bei der quantitativen Bestimmung, dieselben Vorsichtsmassregeln getroffen werden.

Gold-Bestimmung.

0,1858 Substanz ergaben 0,0422 metallisches Gold, entsprechend 22,71 % Au.

Für die Formel $(C_{13}H_{10}N_3Cl.HCl)_2\ AuCl_3$

berechnet:	gefunden:
22,77 % Au	22,71 % Au.

Während bei den meisten Golddoppelsalzen gleiche Moleküle zusammentreten, so ergab die Analyse der Goldbestimmung, dass in diesem Falle, wie beim Platinsalz 2 mol. Triazin mit einem mol. Goldchlorid in Reaktion getreten waren.

Picrat des β-Phen-p-chlorphenyldihydrotriazin.

$(C_{13}H_{10}N_3Cl)\ C_6H_2OH\ (NO_2)_3$

Auf Zusatz von kalter concentrirter alkoholischer Picrinsäurelösung zu einer alkoholischen Lösung von Triazin fällt das Picrat in Form von orangegelben bis orangerothen Nadeln aus, welche bei 109° verpuffen.

Dasselbe ist löslich in viel heissem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leicht löslich in Chloroform und dissociirt mit Wasser unter Abscheidung von Triazin.

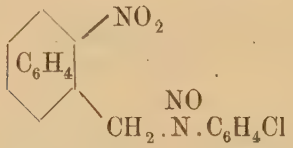
Die Stickstoffbestimmung, welche infolge der explosiblen Eigenschaften des Salzes mit grösster Vorsicht ausgeführt werden musste, ergab folgende Zahlen:

0,1139 Substanz ergaben 18 cbcm N bei einem Barometerstande 744 mm und einer Temperatur von 22,5°, entsprechend 17,9 % N.

Für die Formel $C_{13}H_{13}N_6ClO_7$

berechnet:	gefunden:
17,77 % N	17,9 % N.

o-Nitrobenzyl-p-chlorphenylnitrosamin.



Zur Darstellung desselben löst man salzsaures o-Nitrobenzyl-p-chloranilin in Eisessig und giebt bei einer Temperatur von 10—15° etwas mehr als die für 1 mol. berechnete Menge Natriumnitrit hinzu, dann scheidet sich das Nitrosamin bei nicht zu concentrirter Lösung des salzsauren Salzes in kleinen goldgelben Krystallen ab, welche am besten aus Alkohol und darauf aus Essigäther umkrystallisirt werden, aus welchem es bei langsamen Verdunsten in goldgelben durchscheinenden, bernsteinähnlichen Krystallen gewonnen wird. Es ist leicht löslich in Eisessig, Benzol, heissem Alkohol, schwer löslich in Aether und Ligroin.

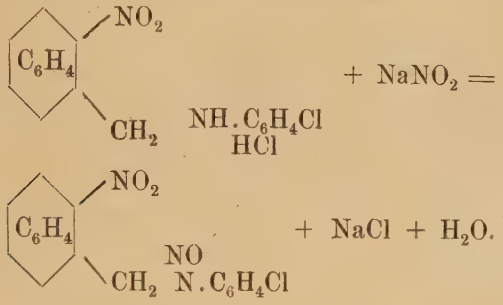
Das Nitrosamin schmilzt unter Stickstoffentwickelung bei 100°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen: 0,1768 Substanz ergaben 0,3455 CO_2 und 0,0573 % Wasser, entsprechend 53,29 % C und 3,6 % H.

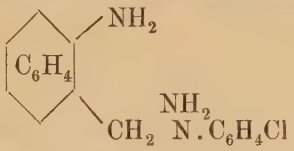
Die Stickstoffbestimmung ergab: 0,1943 Substanz ergaben 25,5 ccm N bei einem Barometerstand von 731 mm und einer Temperatur von 18°, entsprechend 14,51 % N.

Für die Formel $C_{13}H_{10}N_3O_3Cl$	
berechnet:	gefunden:
53,51 % C	53,29 % C
3,43 % H	3,6 % H
14,4 % N	14,51 % N

Die Reaktion findet in folgender Gleichung ihren Ausdruck:



o-Amidobenzyl-p-chlorphenylhydrazin.



Durch Reduktion von Orthonitrobenzyl-p-chlorphenylnitrosamin erhält man o-Amidobenzyl-p-chlorphenylhydrazin und zwar am praktischsten nach der von E. Fischer*) angegebenen allgemeinen Methode zur Gewinnung der Hydrazine.

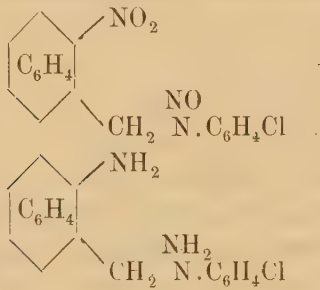
10 gr o-Nitrobenzyl-p-chlorphenylnitrosamin wurden in 150 gr Alkohol unter Zusatz von 30 gr Eisessig gelöst und diese Lösung allmählich in 100 gr Alkohol, welcher 30 gr Zinkstaub suspendirt enthielt, bei 15—20° eingetragen. Dieses Gemisch blieb einige Stunden stehen und wurde dann vom überschüssigen Zinkstaub und ab-

*) Annalen 190, 152.

geschiedenen Zinkacetat abfiltrirt. Die Beendigung der Reduktion erkannte man daran, dass auf Zusatz von Eisessig zu einer Probe der Lösung keine Temperaturerhöhung eintrat. Diese Lösung wurde dann bis zur Hälfte auf dem Wasserbade zum Verdunsten gebracht und heiss mit soviel Wasser, dass keine Trübung eintrat, dann mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt und das abgeschiedene Hydrazin mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde dann soweit abdestillirt, dass in der Kälte noch keine Ausscheidung von Krystallen erfolgte. Beim Abdunsten des Aethers gewinnt man dann das o-Amidobenzyl-p-chlorphenylhydrazin in rechtwinkligen Säulen, welche zum Theil kreuzweise verwachsene Zwillingskrystalle bilden, mit einer Auslöschungsschiefe von ca. 36°.

Der Schmelzpunkt wurde bei 95° gefunden.

Die Reaktion verläuft in folgender Weise:



Analyse:

0,2008 Substanz ergaben 0,4631 CO_2 und 0,109 Wasser, entsprechend 62,89 % C und 6,03 % H.

0,1483 Substanz ergaben 22,1 cbcm N bei 19° C und 739 mm Druck entsprechend 17,19 % N.

Für die Formel $C_{13}H_{14}N_3Cl$

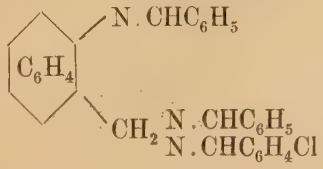
berechnet:	gefunden:
63,03 % C	62,89 % C
5,65 % H	6,03 % H
16,96 % N	17,19 % N

Einwirkung von NO_2 auf o-Amidobenzyl-p-chlorphenylhydrazin.

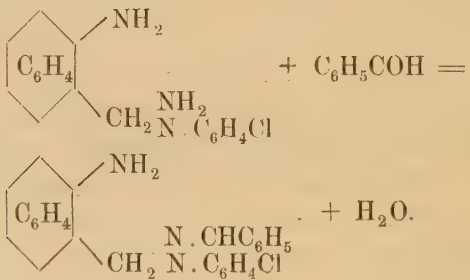
0,5 gr o Amidobenzyl-p-chlorphenylhydrazin wurden fein zerrieben und in Wasser suspendirt, welchem man soviel verdünnte Salzsäure zusetzte, als zur Lösung erforderlich war. Diese wurde dann auf 0° abgekühlt und die kalte wässerige Lösung der für 1 mol. berechneten Menge Natriumnitrit eingetragen. Es erfolgte, wie bei der Gewinnung von Triazin aus salzsaurem o-Amidobenzyl p-chloranilin eine gelbe, amorphe Ausscheidung, welche sofort mit Aether extrahirt wurde. Aus der getrockneten ätherischen Lösung begann allmählich dann die Ausscheidung gelber Blättchen von genau gleichem Aussehen, wie die der aus salzsaurem o-Amidobenzyl-p-chloranilin gewonnenen Triazins und zeigte sich die vollständige Identität der beiden auch in dem gleichen Schmelzpunkt 134°.

Je nach der Menge der überschüssig angewandten Salzsäure entstehen grössere oder kleinere Mengen von harzigen Produkten. Man kann das gebildete Triazin von diesen trennen, wenn man die ätherische Lösung zu wiederholtenmalen mit ganz verdünnter Salzsäure ausschüttelt, wodurch das Triazin als Chlorhydrat von der wässerigen Lösung aufgenommen wird; die überschüssige HCl wird wieder mit kohlensaurem Baryt entfernt und man gewinnt in der oben angegebenen Weise durch Extraktion mit Aether β-Phen-p-chlorphenyldihydrotriazin in gelb gefärbten, viereckigen Blättchen.

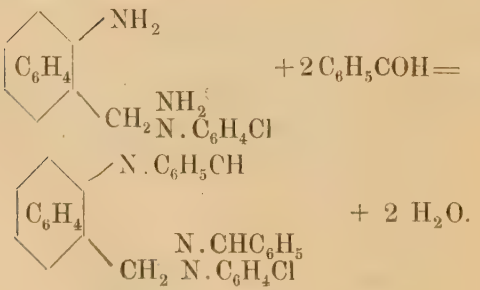
Condensation von o-Amidobenzyl-p-chlorphenylhydrazin mit Benzaldehyd.



Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Hydrazin mit etwas mehr als 2 mol. Benzaldehyd, die ebenfalls in Alkohol gelöst, am Rückflusskühler eine viertel bis eine halbe Stunde, so erfolgt schon in der Wärme eine crystallinische Ausscheidung. Nach dem Erkalten wurde dieselbe auf einem Filter gesammelt und so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis sämmtliches überschüssige Benzaldehyd verschwunden war. Die so gewonnenen Crystalle erwiesen sich als leicht löslich in Aether, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Dieselben wurden in Aether gelöst und etwas Alkohol zugesetzt. Da das Condensationsprodukt in Alkohol schwer löslich ist, so schied sich dasselbe nach dem Verdunsten des Aethers in langen, wolligen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt wurde bei 150° gefunden. Der Verlauf des Processes kann nach einer der folgenden Formelgleichungen vor sich gehen:



oder:



Die Analyse ergab, dass letztere Reaktion eingetreten war, nämlich 0,1276 Substanz ergaben 0,3569 CO_2 und 0,0627 Wasser, entsprechend 76,27 % C und 5,45 % H.

0,2701 Substanz ergaben 19 cbcm N bei 21° C und 747 mm Druck, entsprechend 10,26 % N.

Für die Formel $C_{27}H_{22}N_3Cl$

berechnet:	gefunden:
76,5 % C	76,27 % C
5,19 % H	5,45 % H
9,92 % N	10,26 % N.